

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2004年 2月 3日

出願番号 Application Number: 特願 2004-026572

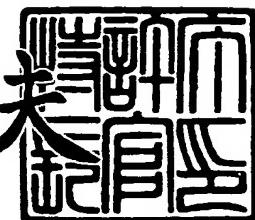
[ST. 10/C]: [JP 2004-026572]

出願人 Applicant(s): ソニー株式会社

2004年 2月 17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 0400002903
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
 【氏名】 窪田 忠彦
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
 【氏名】 足立 百恵
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
 【氏名】 藤田 茂
【特許出願人】
 【識別番号】 000002185
 【氏名又は名称】 ソニー株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100098785
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤島 洋一郎
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003- 98454
 【出願日】 平成15年 4月 1日
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-285009
 【出願日】 平成15年 8月 1日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 019482
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9708092

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、
前記電解質は、化1で表されるアニオンを含むことを特徴とする電池。

【化1】

[B(RF1)(RF2)(RF3)RF4]⁻

(化1において、RF1, RF2, RF3およびRF4は、フッ素あるいは炭素数が1～12のパーカルオロアルキル基をそれぞれ表す。)

【請求項 2】

負極活物質として、軽金属と、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料とかなる群のうちの少なくとも1種を用いたことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項 3】

前記負極は、炭素材料と、ケイ素(Si)の単体、合金および化合物と、スズ(Sn)の単体、合金および化合物とかなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項 4】

前記負極は、負極集電体と、この負極集電体に気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成された負極活物質層とを有することを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項 5】

前記電解質中の水分量は、前記電解質に対する質量比で100ppm以下であることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項 6】

前記電解質は、前記アニオン以外の他のアニオンを含むことを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項 7】

前記電解質は、前記他のアニオンとして、PF₆⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、AsF₆⁻、化2で表されるアニオン、および化3で表されるアニオンからなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項6記載の電池。

【化2】

[N(C_iF_{2i+1}SO₂)(C_jF_{2j+1}SO₂)]⁻

(化2において、iおよびjは1以上の整数である。)

【化3】

[C(C_pF_{2p+1}SO₂)(C_qF_{2q+1}SO₂)(C_rF_{2r+1}SO₂)]⁻

(化3において、p, qおよびrは1以上の整数である。)

【請求項 8】

前記電解質は、前記他のアニオンとして、

PF₆⁻と、

BF₄⁻、ClO₄⁻、AsF₆⁻、化2で表されるアニオン、および化3で表されるアニオンからなる群のうちの少なくとも1種と
を含むことを特徴とする請求項7記載の電池。

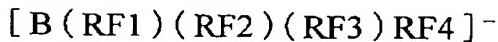
【請求項 9】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶

解による容量成分とを含み、かつその和により表され、
前記電解質は、化4で表されるアニオンを含む
ことを特徴とする電池。

【化4】



(化4において、RF1, RF2, RF3およびRF4は、フッ素あるいは炭素数が1～12のパーカルオロアルキル基をそれぞれ表す。)

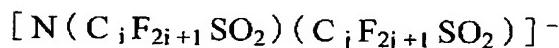
【請求項10】

前記電解質は、前記アニオン以外の他のアニオンを含むことを特徴とする請求項9記載の電池。

【請求項11】

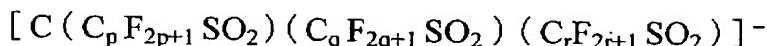
前記電解質は、前記他のアニオンとして、PF₆⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、AsF₆⁻、化5で表されるアニオン、および化6で表されるアニオンからなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項10記載の電池。

【化5】



(化5において、iおよびjは1以上の整数である。)

【化6】



(化6において、p, qおよびrは1以上の整数である。)

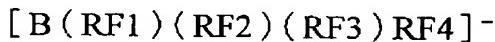
【請求項12】

前記電解質は、前記他のアニオンとして、
PF₆⁻と、
BF₄⁻、ClO₄⁻、AsF₆⁻、化2で表されるアニオン、および化3で表される
アニオンからなる群のうちの少なくとも1種と
を含むことを特徴とする請求項11記載の電池。

【請求項13】

正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、
前記電解質は、高分子化合物と、化7で表されるアニオンとを含むことを特徴とする電池。

【化7】



(化7において、RF1, RF2, RF3およびRF4は、フッ素あるいは炭素数が1～12のパーカルオロアルキル基をそれぞれ表す。)

【請求項14】

前記高分子化合物は、フッ化ビニリデンの重合体を含むことを特徴とする請求項13記載の電池。

【請求項15】

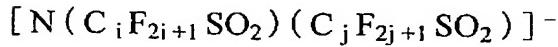
前記高分子化合物は、アクリレート基あるいはメタクリレート基を有しつつエーテル基
を含まない重合性化合物が重合された構造、または、エーテル結合を有する基と重合性基
とを有する重合性化合物が重合された構造を有することを特徴とする請求項13記載の電池。

【請求項16】

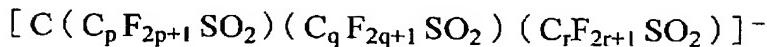
前記電解質は、前記アニオン以外の他のアニオンを含むことを特徴とする請求項13記載の電池。

【請求項17】

前記電解質は、前記他のアニオンとして、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、化2で表されるアニオン、および化3で表されるアニオンからなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項16記載の電池。

【化8】

(化8において、iおよびjは1以上の整数である。)

【化9】

(化9において、p、qおよびrは1以上の整数である。)

【請求項18】

前記電解質は、前記他のアニオンとして、 PF_6^- と、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、化2で表されるアニオン、および化3で表されるアニオンからなる群のうちの少なくとも1種とを含むことを特徴とする請求項17記載の電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】電池

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極および負極と共に電解質を備えた電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、カメラ一体型VTR (Videotape Recorder；ビデオテープレコーダー)、携帯電話あるいはラップトップコンピューターなどのポータブル電子機器が多く登場し、それらの小型化および軽量化が図られている。それに伴い、これら電子機器のポータブル電源として、電池、特に二次電池のエネルギー密度を向上させるための研究開発が活発に進められている。

【0003】

高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、例えば、負極に炭素材料などのリチウム(Li)を吸蔵および離脱することが可能な材料を用いたリチウムイオン二次電池がある。リチウムイオン二次電池では、負極材料中に吸蔵されたリチウムが必ずイオン状態であるように設計されるため、エネルギー密度は負極材料中に吸蔵することが可能なりチウムイオン数に大きく依存する。よって、リチウムイオン二次電池では、リチウムイオンの吸蔵量を高めることによりエネルギー密度を更に向上させることができるものと考えられる。しかし、現在リチウムイオンを最も効率的に吸蔵および離脱することができる材料とされている黒鉛の吸蔵量は、1 g当たりの電気量換算で372 mA hが理論的に限界であり、最近では、ほぼその限界値まで達しつつある。

【0004】

高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、また、負極にリチウム金属を用い、負極反応にリチウム金属の析出および溶解反応を利用したリチウム金属二次電池がある。リチウム金属は、理論電気化学当量が2054 mA h/cm³と大きく、リチウムイオン二次電池で用いられる黒鉛の2.5倍にも相当するエネルギー密度を有することから、リチウムイオン二次電池を上回る高いエネルギー密度を実現させる潜在能力を秘めている。

【0005】

これまでにも、多くの研究者等によりリチウム金属二次電池の実用化に関する研究開発がなされてきた(例えば、非特許文献1参照。)。しかし、リチウム金属二次電池は、充放電を繰り返した際の放電容量の劣化が大きく、その実用化は現状では非常に困難である。この容量劣化は、リチウム金属二次電池が負極においてリチウム金属の析出・溶解反応を利用しているに基づいており、充放電に伴い、析出したリチウム金属が負極から脱落したり、電解質と反応することにより失活してしまうことが原因と考えられる。

【0006】

そこで本出願人は、負極の容量がリチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、リチウム金属の析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される二次電池を新たに開発した(例えば、特許文献1参照。)。これは、負極にリチウムイオンを吸蔵および離脱することが可能な炭素材料を用い、充電の途中において炭素材料の表面にリチウム金属を析出させるようにしたものである。この二次電池によれば、高エネルギー密度を達成しつつ、充放電サイクル特性を向上させることができると期待できる。

【0007】

ところで、従来より、これらリチウムを電池反応種として用いた電池の電解質としては、炭酸プロピレンまたは炭酸ジエチルなどの炭酸エステル系非水溶媒に電解質塩としてLiPF₆を溶解したものが、導電率が高く、電位的にも安定であるという点から広く用いられている。

【0008】

しかし、LiPF₆は熱的安定性が満足できるものではなく、そのため電池に用いると

● 高温保存特性などが低くなってしまうという問題があった。このような特性劣化は、電解質中で LiPF₆ の熱分解が僅かに生じた場合でも起こってしまう。

【0009】

LiPF₆ 以外の電解質としては、LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiClO₄ あるいはLiAsF₆ なども知られている。しかし、LiBF₄ は熱的安定性および酸化安定性は高いが導電率が低く、LiCF₃SO₃ は熱的安定性は高いが導電率および酸化安定性が低く、4V 以上の高電圧で充電すると充分な放電特性が得られないという問題があった。また、LiClO₄ およびLiAsF₆ は、導電率は高いが良好な充放電サイクル特性が得られないという問題があった。また、これらLiClO₄ またはLiAsF₆ を用いた電解質は電位が常に卑であり、反応性の高いリチウム金属の析出時に、リチウム金属と反応し、容量を劣化させてしまうという問題があった。そこで、これらの問題を解決するために、新規の電解質塩を用いることが検討されている。

【0010】

一方で、化学式Mⁿ⁺ ([BR₁₄]⁻)_n (式中、Mⁿ⁺はカチオンであり、nは価数を表す。R₁はC_xF_{2x+1} (1 ≤ x ≤ 8) を表す。) で表される電解質塩が最近新たに合成され、それを二次電池あるいはコンデンサなどに適用することが検討されている（例えば、特許文献2, 3 参照。）。

【非特許文献1】ジャンポール・ガバノ (Jean-Paul Gabano) 編、「リチウム・バッテリーズ (Lithium Batteries)」, ロンドン, ニューヨーク, アカデミック・プレス (Academic Press), 1983年

【特許文献1】国際公開第01/22519号パンフレット

【特許文献2】特開2002-25610号公報

【特許文献3】特開2002-308884号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、この電解質塩を、上述したようなリチウムを電池反応種として用いた電池に使用した報告は未だなく、その電解質塩の実用性については不明であった。

【0012】

本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高温保存特性などの電池特性向上させることができる電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明による第1の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、電解質は、化1で表されるアニオンを含むものである。

【0014】

【化1】

[B(RF1)(RF2)(RF3)RF4]⁻

【0015】

化1において、RF1, RF2, RF3 およびRF4 は、フッ素あるいは炭素数が1～12のパーカロアルキル基をそれぞれ表す。

【0016】

本発明による第2の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表され、電解質は、化2で表されるアニオンを含むものである。

【0017】

【化2】

[B(RF1)(RF2)(RF3)RF4]⁻

【0018】

化2において、RF1, RF2, RF3およびRF4は、フッ素あるいは炭素数が1～12のパーカルオロアルキル基をそれぞれ表す。

【0019】

本発明による第3の電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、電解質は、高分子化合物と、化3で表されるアニオンとを含むものである。

【0020】

【化3】

[B(RF1)(RF2)(RF3)RF4]⁻

【0021】

化3において、RF1, RF2, RF3およびRF4は、フッ素あるいは炭素数が1～12のパーカルオロアルキル基をそれぞれ表す。

【発明の効果】

【0022】

本発明の第1ないし第3の電池によれば、電解質が上記アニオンを含むようにしたので、高温保存特性などの電池特性を向上させることができる。

【0023】

特に、上記アニオン以外の他のアニオンを更に含むようにすれば、内部抵抗の低減などを図ることができ、特性をより向上させることができる。

【0024】

また、電解質中の水分量を、電解質に対する質量比で100ppm以下とするようすれば、高温保存特性をより向上させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0025】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0026】

[第1の実施の形態]

本発明の第1の実施の形態に係る二次電池は、負極の容量が軽金属であるリチウムの吸蔵および離脱による容量成分により表される、いわゆるリチウムイオン二次電池である。図1はその二次電池の一構成例を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と帯状の負極22とがセパレータ23を介して巻回された電池素子20を有している。電池缶11は、例えばニッケル(Ni)のめっきがされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、電池素子20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12, 13がそれぞれ配置されている。

【0027】

電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15Aが反転して電池蓋14と電池素子20との電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、

大電流による異常な発熱を防止するものである。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0028】

電池素子20は、例えば巻回されており、中心にはセンターピン24が挿入されている。電池素子20の正極21にはアルミニウム(A1)などとなる正極端子25が接続されており、負極22にはニッケルなどとなる負極端子26が接続されている。正極端子25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電気的に接続されており、負極端子26は電池缶11に溶接され電気的に接続されている。

【0029】

図2は図1に示した電池素子20の一部を拡大して表すものである。正極21は、例えば、対向する一対の面を有する正極集電体21Aと、正極集電体21Aの両面あるいは片面に設けられた正極活性層21Bとを有している。正極集電体21Aは、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【0030】

正極活性層21Bは、例えば、正極活性層として、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料(以下、リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料という。)のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材などの導電助剤およびポリフッ化ビニリデンなどの接着剤を含んでいてもよい。リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料は、十分な量のリチウムを含んでいることが好ましく、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む複合酸化物あるいはリチウムを含む層間化合物などが好適である。中でも、遷移金属元素として、コバルト(Co), ニッケル, マンガン(Mn), 鉄, バナジウム(V)およびチタン(Ti)のうちの少なくとも1種を含む複合酸化物がより好ましい。また、遷移金属元素の一部がアルミニウムなどの他の元素により置換された複合酸化物も好ましい。このような複合酸化物としては、例えば、化学式 $L_{i \times 1} M_{I} O_2$ (MIは1種類以上の遷移金属などを表し、 x_1 の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、0.05≤ x_1 ≤1.10である)で表されるもの、あるいは $L_{i \times 2} M_{II} P O_4$ (MIIは1種類以上の遷移金属などを表し、 x_2 の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、0.05≤ x_2 ≤1.10である)で表されるものが挙げられる。より具体的には、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、コバルトニッケル酸リチウム、スピネル型結晶構造を有するマンガン酸リチウムあるいはオリビン型結晶構造を有するリン酸鉄リチウムなどがある。

【0031】

負極22は、例えば、対向する一対の面を有する負極集電体22Aと、負極集電体22Aの両面あるいは片面に設けられた負極活性層22Bとを有している。負極集電体22Aは、例えば、銅(Cu), ステンレス、ニッケル、チタン、タンクステン(W), モリブデン(Mo)あるいはアルミニウムなどにより構成することが好ましく、中でも、負極活性層22Bとの合金化を起こしやすい金属により構成した方がより好ましい場合もある。例えば、後述するように負極活性層22Bがケイ素(Si)またはスズ(Sn)の単体および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含む場合には、銅、チタン、アルミニウムあるいはニッケルなどが合金化しやすい材料として挙げられる。なお、負極集電体22Aは、単層により構成してもよいが、複数層により構成してもよい。その場合、負極活性層22Bと接する層を負極活性層22Bと合金化しやすい金属材料により構成し、他の層を他の金属材料により構成するようにしてもよい。

【0032】

負極活性層22Bは、例えば、負極活性層として、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料(以下、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料という。)を含んで構成されている。リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の量は、正極活性層に対して相対的に多くなっている。これにより、この二次電池では、充電の途中において負極22にリチウム金属が析出しないようになっている。すなわち、この二次電池は、上述したようにいわゆるリチウムイオン二次電池である。なお、本明細書においてリチウムの吸蔵・離脱というのは、リチウムイオンがそのイオン性を失うことなく電気化学的に吸蔵・離脱される

ことを言う。これは、リチウムが完全なイオン状態で存在する場合のみならず、完全なイオン状態とは言えない状態で存在する場合も含む。これらに該当する場合としては、例えば、黒鉛に対するリチウムイオンの電気化学的なインターラクション反応による吸蔵が挙げられる。また、金属間化合物を含む合金へのリチウムの吸蔵、あるいは合金の形成によるリチウムの吸蔵も挙げることができる。

【0033】

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、例えば、炭素材料、金属酸化物あるいは高分子化合物などが挙げられる。炭素材料としては、例えば、易黒鉛化炭素、(002)面の面間隔が0.37nm以上の難黒鉛化炭素、あるいは(002)面の面間隔が0.340nm以下の黒鉛が挙げられる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭などがある。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子化合物を適当な温度で焼成して炭素化したものという。また、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどが挙げられ、高分子化合物としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

【0034】

リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、また、リチウムと合金を形成可能な金属元素の単体、合金あるいは化合物、またはリチウムと合金を形成可能な半金属元素の単体、合金あるいは化合物が挙げられる。なお、本明細書において、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶（共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

【0035】

このような金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、スズ、鉛(Pb)、アルミニウム、インジウム(In)、ケイ素、亜鉛(Zn)、銅、コバルト、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、銀(Ag)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)およびイットリウム(Y)が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば化学式 $M_a M_b$ で表されるものが挙げられる。この化学式において、Maはリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、MbはMa以外の元素のうちの少なくとも1種を表す。yおよびzの値はそれぞれ $y > 0$ 、 $z \geq 0$ である。

【0036】

中でも、長周期型周期表における14族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズの単体、またはこれらの合金あるいは化合物である。ケイ素またはスズの単体、合金および化合物は、リチウムを吸蔵・離脱する能力が大きく、組み合わせによっては、黒鉛と比較して負極22のエネルギー密度を高くすることができるからである。なお、これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【0037】

このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、LiAl, AlSb, CuMgSb, SiB₄, SiB₆, Mg₂Si, Mg₂Sn, Ni₂Si, TiSi₂, MoSi₂, CoSi₂, NiSi₂, CaSi₂, CrSi₂, Cu₅Si, FeSi₂, MnSi₂, NbSi₂, TaSi₂, VSi₂, WSi₂, ZnSi₂, SiC, Si₃N₄, Si₂N₂O, SiO_v(0 < v ≤ 2), SnO_w(0 < w ≤ 2), SnSiO₃, LiSiOあるいはLiSnOなどがある。

【0038】

この負極活性物質層22Bは、例えば、塗布により形成され、負極活性物質に加えて、ポリフッ化ビニリデンなどの接着剤を含んでいてよい。また、負極活性物質層22Bは、気相

法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により形成されたものであってもよい。この場合、充放電に伴う負極活物質層22Bの膨張・収縮による破壊を抑制することができると共に、負極集電体22Aと負極活物質層22Bとを一体化することができ、負極活物質層22Bにおける電子伝導性を向上させることができるので好ましい。また、結着剤および空隙などを低減または排除でき、負極22を薄膜化することもできるので好ましい。

【0039】

この負極活物質層22Bは、負極集電体22Aとの界面の少なくとも一部において負極集電体22Aと合金化していることが好ましい。具体的には、界面において負極集電体22Aの構成元素が負極活物質層22Bに、または負極活物質の構成元素が負極集電体22Aに、またはそれらが互いに拡散していることが好ましい。この合金化は、負極活物質層22Bを気相法、液相法あるいは焼結法により形成する際に同時に起こることが多いが、更に熱処理が施されることにより起こったものでもよい。

【0040】

セパレータ23は、正極21と負極22とを隔離し、両極の接触による電流の短絡を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるものである。このセパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどよりなる合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、100℃以上160℃以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共に重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

【0041】

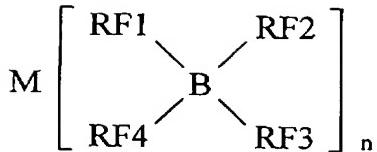
セパレータ23には、液状の電解質である電解液が含浸されている。この電解液は、例えば、溶媒と、溶媒に溶解された電解質塩と、必要に応じて添加剤とを含んでいる。溶媒としては、従来より使用されている種々の非水溶媒を用いることができる。具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートあるいはビニレンカーボネートなどの環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートあるいはエチルメチルカーボネートなどの鎖状エステル、酢酸メチル、プロピオン酸メチルあるいは酪酸メチルなどのカルボン酸エステル、または γ -アブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、スルホラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランあるいは1,2-ジメトキシエタンなどのエーテル類などが挙げられる。

【0042】

電解質塩としては、化4で表される構造を有する金属塩の少なくとも1種よりなる第1の電解質塩を含んでいる。すなわち、この電解液は[B(RF1)(RF2)(RF3)RF4]⁻で表される第1のアニオンのいずれか1種または2種以上を含んでいる。高温保存特性などの電池特性を向上させることができるのである。なお、電解質塩としてはリチウム塩が好ましいが、必ずしもリチウム塩である必要はなく、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩あるいはアルミニウム塩などの他の金属塩を用いてよい。充放電反応に寄与するリチウムは正極21などから供給されればよいからである。

【0043】

【化4】



【0044】

化4において、Mは金属元素を表し、RF1, RF2, RF3およびRF4はフッ素あるいは炭素数が1～12のパーフルオロアルキル基をそれぞれ表す。RF1, RF2, RF3およびRF4は、同一でも異なっていてもよい。nは金属元素Mのイオン価である。なお、パーフルオロアルキル基は、アルキル基の水素をフッ素で置換した基であり、例えば化学式 $C_k F_{2k+1}$ ($1 \leq k \leq 12$) で表され、直鎖状でも枝分かれしていてもよい。

【0045】

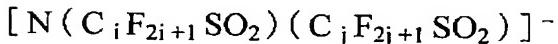
第1の電解質塩としては、例えばリチウム塩であれば、Li[B(CF₃)₄]⁻, Li[B(F(CF₃)₃)]⁻, Li[B(F₂(CF₃)₂)]⁻, Li[B(F₃(CF₃))]⁻, Li[B(C₂F₅)₄]⁻, Li[B(F₃(C₂F₅))]⁻, Li[B(F₂(C₂F₅))₂]⁻, Li[B(F(C₂F₅))₃]⁻あるいはLi[B(C₃F₇)₄]⁻などが挙げられる。

【0046】

また、電解質塩には、第1の電解質塩に加えて、他の第2の電解質塩のいずれか1種または2種以上を混合して含むことが好ましい。すなわち、電解液は[B(RF1)(RF2)(RF3)RF4]⁻で表される第1のアニオンに加えて、他の第2のアニオンを含むことが好ましい。内部抵抗の低減などを図ることができ、特性をより向上させることができるからである。第2のアニオンとしては、例えば、B(C₆H₅)₄⁻、CH₃SO₃⁻、CF₃SO₃⁻、AlCl₄⁻、SiF₆⁻、Cl⁻、Br⁻、PF₆⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、AsF₆⁻、化5で表されるアニオン、または化6で表されるアニオンが挙げられる。化5で表されるアニオンとしては、具体的には、[N(CF₃SO₂)₂]⁻、[N(C₂F₅SO₂)₂]⁻、あるいは[N(C₄F₉SO₂)(CF₃SO₂)]⁻などが挙げられ、化6で表されるアニオンとしては、具体的には、[C(CF₃SO₂)₃]⁻などが挙げられる。

【0047】

【化5】

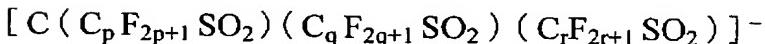


【0048】

化5において、iおよびjは1以上の整数である。

【0049】

【化6】



【0050】

化6において、p, qおよびrは1以上の整数である。

【0051】

中でも、第2のアニオンとしては、PF₆⁻、BF₄⁻、ClO₄⁻、AsF₆⁻、化5で表されるアニオン、および化6で表されるアニオンからなる群のうちの少なくとも1種を含むようにすれば、より高い効果を得ることができると共に、高い導電率を得ることができるので好ましい。特に、PF₆⁻を含むようにすることが好ましく、PF₆⁻と他の第2のアニオン、例えば、BF₄⁻、ClO₄⁻、AsF₆⁻、化5で表されるアニオ

ン、および化6で表されるアニオンからなる群のうちの少なくとも1種とを混合して含むようすれば、更に好ましい。

【0052】

この電解液中の水分量は、電解液に対する質量比で100 ppm以下であることが好ましく、水分を全く含んでいなければより好ましい。水分量が多いと、上述した第1の電解質塩あるいは第1のアニオンが高温において分解し、高温保存特性が劣化する可能性があるからである。

【0053】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0054】

まず、例えば、正極集電体21Aに正極活物質層21Bを形成し正極21を作製する。正極活物質層21Bは、例えば、正極活物質の粉末と炭素材料などの導電助剤とポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを混合して正極合剤を調製したのち、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒に分散させて正極合剤スラリーとし、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型することにより形成する。

【0055】

また、例えば、負極集電体22Aに負極活物質層22Bを形成し負極22を作製する。負極活物質層22Bは、例えば、負極活物質の粉末とポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを混合して負極合剤を調製したのち、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの分散媒に分散させて負極合剤スラリーとし、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aに塗布し乾燥させ、圧縮成型することにより形成する。

【0056】

また、負極活物質層22Bは、例えば、負極集電体22Aに、気相法または液相法により、負極活物質を堆積させることにより形成するようにしてもよい。更に、粒子状の負極活物質を含む前駆層を負極集電体22Aに形成したのち、これを焼結させる焼結法により形成するようにしてもよいし、気相法、液相法および焼結法のうちの2以上の方法を組み合わせて形成するようにしてもよい。このように気相法、液相法および焼結法からなる群のうちの少なくとも1つの方法により負極活物質層22Bを形成することにより、場合によっては、負極集電体22Aとの界面の少なくとも一部において負極集電体22Aと合金化した負極活物質層22Bが形成される。

【0057】

なお、負極集電体22Aと負極活物質層22Bとの界面をより合金化させるために、更に真空雰囲気下または非酸化性雰囲気下で熱処理を行うようにしてもよい。特に、負極活物質層22Bを後述する鍍金により形成する場合、負極活物質層22Bは負極集電体22Aとの界面においても合金化しにくい場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。また、気相法により形成する場合においても、負極集電体22Aと負極活物質層22Bとの界面をより合金化させることにより特性を向上させることができる場合があるので、必要に応じてこの熱処理を行うことが好ましい。

【0058】

なお、気相法としては、例えば、物理堆積法あるいは化学堆積法を用いることができ、具体的には、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、レーザーアブレーション法、熱CVD (Chemical Vapor Deposition ; 化学気相成長) 法あるいはプラズマCVD法等が利用可能である。液相法としては電解鍍金あるいは無電解鍍金等の公知の手法が利用可能である。焼結法に関しても公知の手法が利用可能であり、例えば、雰囲気焼結法、反応焼結法あるいはホットプレス焼結法が利用可能である。

【0059】

次いで、正極集電体21Aに正極端子25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22Aに負極端子26を溶接などにより取り付ける。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極端子25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極端子26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極2

2を一对の絶縁板12、13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解液を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。その後、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスケット17を介してかしめることにより固定する。これにより、本実施の形態の二次電池が完成する。

【0060】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して負極22に吸収される。一方、放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極21に吸収される。ここでは、電解液が[B(RF1)(RF2)(RF3)RF4]⁻で表される第1のアニオンを含んでいるので、高温で保存しても高い容量が得られる。

【0061】

このように本実施の形態では、電解液が[B(RF1)(RF2)(RF3)RF4]⁻で表される第1のアニオンを含むようにしたので、高温保存特性などの電池特性を向上させることができる。

【0062】

特に、第1のアニオンに加えて、他の第2のアニオンを含むようにすれば、内部抵抗の低減などを図ることができ、特性をより向上させることができる。

【0063】

また、電解液中の水分量を、電解液に対する質量比で100ppm以下とするようすれば、高温保存特性をより向上させることができる。

【0064】

[第2の実施の形態]

本発明の第2の実施の形態に係る二次電池は、負極の容量が軽金属であるリチウムの析出および溶解による容量成分により表されるいわゆるリチウム金属二次電池である。図3はその二次電池の一構成例を表すものである。この二次電池は、いわゆるコイン型といわれるものであり、外装缶31内に収容された円板状の正極32と外装カップ33内に収容された円板状の負極34とが、セパレータ35を介して積層されたものである。外装缶31および外装カップ33の周縁部は絶縁性のガスケット36を介してかしめることにより密閉されている。外装缶31および外装カップ33は、例えば、ステンレスあるいはアルミニウムなどの金属によりそれぞれ構成されている。

【0065】

正極32は、対向する一对の面を有する正極集電体32Aと、正極集電体32Aの片面に設けられた正極活性質層32Bとを有し、負極34も、対向する一对の面を有する負極集電体34Aと、負極集電体34Aの片面に設けられた負極活性質層34Bとを有している。正極集電体32A、正極活性質層32B、負極集電体34Aおよびセパレータ35の構成は、第1の実施の形態と同様である。

【0066】

負極活性質層34Bは、充電時に析出したリチウム金属により構成され、組み立て時には存在せず、また放電時には溶解するものである。すなわち、この二次電池では、負極活性質としてリチウム金属を用いている。

【0067】

この二次電池は、負極活性質層34Bを充電により形成することを除き、他は第1の実施の形態と同様にして製造することができる。

【0068】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極32からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して、負極集電体34Aの表面にリチウム金属となって析出し、図3に示したように、負極活性質層34Bを形成する。放電を行うと、例えば、負極活性質層34Bからリチウム金属がリチウムイオンとなって溶出し、電解液を介して正極32に吸収される。

【0069】

このように本実施の形態では、電解質が [B (R F 1)(R F 2)(R F 3) R F 4] で表される第1のアニオンを含むようにしたので、第1の実施の形態と同様の効果を得ることができると共に、負極活物質としてリチウム金属を用い、負極34の容量がリチウムの析出および溶解による容量成分により表されるようにしたので、高いエネルギー密度を得ることができる。

【0070】

なお、上記二次電池では、負極活物質層34Bが充電時に形成される場合について説明したが、電池の組み立て時に既に負極活物質層34Bを有するように構成してもよい。この場合、上記二次電池と同様に、負極集電体34Aに負極活物質層34Bを設けるようにしてもよいが、負極活物質層34Bを集電体としても利用し、負極集電体34Aを削除してもよい。

【0071】

[第3の実施の形態]

本発明の第3の実施の形態に係る二次電池は、負極の容量が軽金属であるリチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるものである。この二次電池は、負極活物質層の構成が異なることを除き、他は第1の実施の形態と同様の構成および効果を有しており、同様にして製造することができる。よって、ここでは、図1を参照し、同一の符号を用いて説明する。なお、同一部分についての詳細な説明は省略する。

【0072】

負極活物質層22Bは、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料を、正極活物質に対して相対的に少ない割合で含んでいる。これにより、この二次電池では、充電の途中においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出するようになっている。具体的には、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出しており、負極22の容量は、上述したように、リチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される。すなわち、この二次電池では、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料をリチウム金属が析出する際の基材として用い、かつリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料とリチウム金属との両方を負極活物質として用いている。なお、過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会（電池工業会）の定めた指針の一つである「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」（S B A G 1 1 0 1）に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。

【0073】

この二次電池は、負極22にリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料を用いるという点では従来のリチウムイオン二次電池と同様であり、また、負極22にリチウム金属を析出させるという点では従来のリチウム金属二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたことにより、次のような利点が生じる。

【0074】

第1に、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料は一般的に表面積が大きいので、リチウム金属を均一に析出させることができることである。第2に、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の粒子間の隙間にもリチウム金属が析出するので体積変化が少ないとある。第3に、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵・離脱も充放電容量に寄与するので、電池容量が大きい割にはリチウム金属の析出・溶解量が小さいことである。第4に、充電初期においてはリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムが吸蔵されるので急速充電が可能となることである。

【0075】

この二次電池では、充電を行うと、正極21からリチウムイオンが離脱し、電解液を介して、まず、負極22に含まれるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。その後、充電を終了するまで負極22にはリチウム金属が析出し続ける。

【0076】

次いで、放電を行うと、まず、負極22に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、電解液を介して、正極21に吸蔵される。更に放電を続けると、負極22中のリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵されたりチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極21に吸蔵される。

【0077】

このように本実施の形態では、負極活物質としてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料とリチウム金属との両方を用い、負極22の容量がリチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウムの析出・溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるようにしたので、リチウムイオン二次電池よりも高いエネルギー密度を得ることができると共に、リチウム金属二次電池よりも充放電サイクル特性および急速充電特性を向上させることができる。また、電解質が[B(RF1)(RF2)(RF3)RF4]で表される第1のアニオンを含むようにしたので、第1の実施の形態と同様の効果を得ることができる。

【0078】

[第4の実施の形態]

本発明の第4の実施の形態に係る二次電池は、第1の実施の形態と同様に、いわゆるリチウムイオン二次電池である。但し、第1の実施の形態とは形状および電解質の構成が異なっている。図4はその二次電池の一構成例を表すものである。この二次電池は、正極端子41および負極端子42が取り付けられた電池素子50をフィルム状の外装部材60A, 60Bの内部に封入したものである。正極端子41および負極端子42は、外装部材60A, 60Bの内部から外部に向かい例え同一方向にそれぞれ導出されている。正極端子41および負極端子42は、例えば、アルミニウム、銅、ニッケルあるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されている。

【0079】

外装部材60A, 60Bは、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形状のラミネートフィルムにより構成されている。外装部材60A, 60Bは、例えば、ポリエチレンフィルム側と電池素子50とが対向するように配設されており、各外縁部が融着あるいは接着剤により互いに密着している。外装部材60A, 60Bと正極端子41および負極端子42との間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム61が挿入されている。密着フィルム61は、正極端子41および負極端子42に対して密着性を有する材料により構成され、例えば、正極端子41および負極端子42が上述した金属材料により構成される場合には、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレンあるいは変性ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂により構成されることが好ましい。

【0080】

なお、外装部材60A, 60Bは、上述したラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムなどにより構成するようにしてもよい。

【0081】

図5は、図4に示した電池素子50のV-V線に沿った断面構造を表すものである。電池素子50は、正極51と負極52とがセパレータ53を介して対向して位置し、巻回されているものであり、最外周部は保護テープ54により保護されている。

【0082】

正極51は、第1の実施の形態と同様に、対向する一対の面を有する正極集電体51Aと、正極集電体51Aの両面あるいは片面に設けられた正極活物質層51Bとを有し、負

極52も、第1の実施の形態と同様に、対向する一対の面を有する負極集電体52Aと、負極集電体52Aの両面あるいは片面に設けられた負極活物質層52Bとを有している。正極集電体51A、正極活物質層51B、負極集電体52A、負極活物質層52Bおよびセパレータ53の構成は、第1の実施の形態と同様である。

【0083】

電池素子50、具体的には、正極51、負極52およびセパレータ53には、ゲル状の電解質が含浸されている。ゲル状の電解質は、本実施の形態では、例えば、後述するように高分子化合物を混合溶剤に溶解させた塗布溶液を正極21および負極22の少なくとも一方に塗布することにより形成されたものであり、高分子化合物と電解液とを含んでいる。電解液、すなわち、溶媒および電解質塩の構成は第1の実施の形態と同様である。

【0084】

高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物あるいはアクリレート系高分子化合物、またはポリフッ化ビニリデンあるいはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ化ビニリデンの重合体が挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。特に、酸化還元安定性の観点からは、フッ化ビニリデンの重合体などのフッ素系高分子化合物を用いることが望ましい。

【0085】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0086】

まず、第1の実施の形態と同様にして、正極51および負極52を作製したのち、正極集電体51Aの端部に正極端子41を溶接により取り付けると共に、負極集電体52Aの端部に負極端子42を溶接により取り付ける。

【0087】

また、高分子化合物と、電解液と、ジメチルカーボネートなどの混合溶剤とを加熱しながら混合し塗布溶液を作製する。次いで、正極活物質層51Bおよび負極活物質層52Bのそれぞれの上に塗布溶液を塗布し含浸させ、混合溶剤を揮発させてゲル状の電解質を形成する。なお、この電解質は正極51および負極52の両方に形成する必要はなく、正極51および負極52のいずれか一方の上に形成するようにしてもよい。

【0088】

次いで、ゲル状の電解質が形成された正極51と負極52とをセパレータ53を介して積層し積層体としたのち、この積層体をその長手方向に巻回して、最外周部に保護テープ54を接着して電池素子50を形成する。

【0089】

最後に、例えば、外装部材60A、60Bの間に電池素子50を挟み込み、外装部材60A、60Bの外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極端子41および負極端子42と外装部材60A、60Bとの間には密着フィルム61を挿入する。これにより、本実施の形態の二次電池が完成する。

【0090】

この二次電池は、第1の実施の形態と同様に作用し、同様の効果を得ることができる。

【0091】

[第5の実施の形態]

本発明の第5の実施の形態に係る二次電池は、ゲル状の電解質の構成が異なることを除き、他は第4の実施の形態と同様の構成を有している。よって、ここでは、図4および図5を参照し、同一の符号を用いて説明する。

【0092】

ゲル状の電解質は、後述するように、重合性化合物と電解液とを含む電解質用組成物を正極51または負極52に含浸させたのち、重合性化合物を重合させることにより形成されたものであり、重合性化合物が重合された構造を有する高分子化合物と、電解液とを含

有している。

【0093】

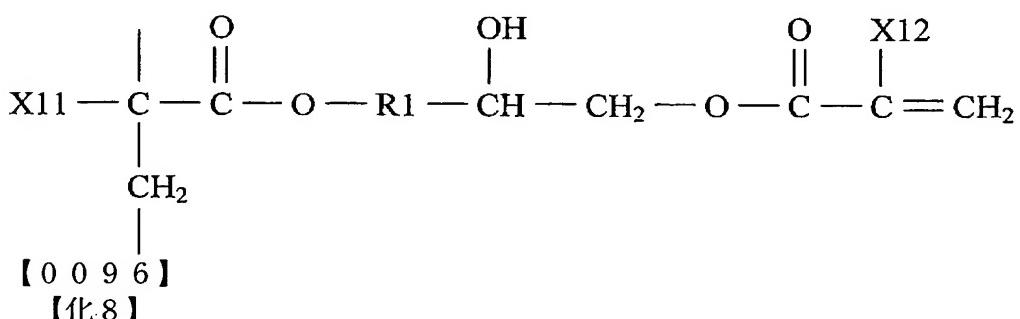
重合性化合物としては、アクリレート基あるいはメタクリレート基を有しかつエーテル基を含まないものが好ましい。エーテル基が存在するとエーテル基にカチオンが配位し、それによりカチオン伝導率が低下してしまうからである。具体的には、エーテル基を含有していない単官能アクリレート、単官能メタクリレート、多官能アクリレートあるいは多官能メタクリレートが挙げられる。より具体的には、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジアクリル酸エステル、トリアクリル酸エステル、ジメタクリル酸エステルあるいはトリメタクリル酸エステルなどがこれに該当する。

【0094】

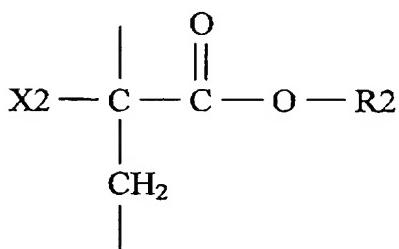
特に、重合性化合物として、化7で表される構造と、化8で表される構造と、化9で表される構造との少なくとも3つの構造部を有する化合物を用いるようにすれば、極めて優れた電池特性を得ることができ好ましい。この化合物1つにおける各構造部のモル比は、化7の構造部を α 、化8の構造部を β 、化9の構造部を γ とすると、例えば $0.1 \leq \alpha \leq 9.8$ 、 $0 \leq \beta \leq 9.8$ 、 $0.1 \leq \gamma \leq 9.8$ である。各構造部の結合関係は任意であり、例えば、各構造部は、一定の順番で繰り返し結合していてもよく、順不同に結合していくてもよい。

【0095】

【化7】

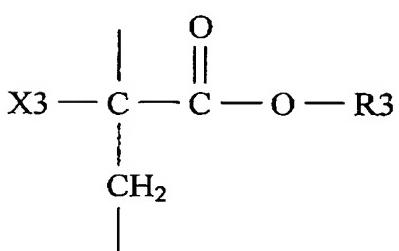


【化8】



【0097】

【化9】



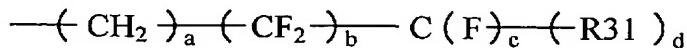
【0098】

化7ないし化9において、X11、X12、X2およびX3はそれぞれ水素原子または

メチル基（-CH₃）を表す。R₁は炭素を含みエーテル基を含まない構造部を表し、好ましくは炭素数10以下のアルキレン基であり、具体的にはメチレン基（-CH₂-）あるいはエチレン基（-CH₂CH₂-）などである。R₂は水素原子、あるいは炭素を含みエーテル基を含まない構造部を表し、好ましくは炭素数10以下のアルキル基などであり、分岐構造でもよく環状構造を含んでいてもよい。具体的には、メチル基、エチル基（-CH₂CH₃）、プロピル基（-CH₂CH₂CH₃）、イソプロピル基（-CH(CH₃)₂）、ブチル基（-CH₂CH₂CH₂CH₃）、t-ブチル基（-C(CH₃)₃）、s-ブチル基（-CH(CH₃)CH₂CH₃）、2-エチルヘキシル基（-CH₂CH(C₂H₅)CH₂CH₂CH₂CH₃）あるいはシクロヘキシル基（-C₆H₁₁）などである。R₃は水素原子、あるいは炭素を含みエーテル基を含まない構造部を表し、好ましくは炭素数10以下のアルキル基、化10で表される基、あるいは化11で表される基などであり、アルキル基は分岐構造でもよく環状構造を含んでいてもよい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、t-ブチル基、s-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などである。

【0099】

【化10】



【0100】

化10において、R₃₁は水素原子、フッ素原子、あるいはフッ化メチル（-CF₃）基を表し、aは0以上6以下の整数、bは0以上16以下の整数、cは1または2、dは1または2である。

【0101】

【化11】

—R32—R33

【0102】

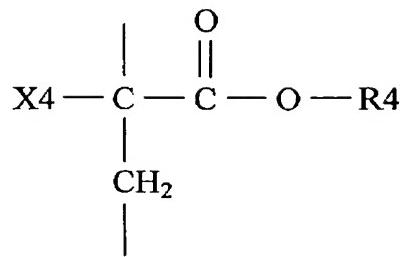
化11において、R₃₂は2価の連結基を表し、R₃₃は環状カーボネート基を表す。

【0103】

また、重合性化合物としては、エーテル結合を有する基と重合性基とを有するもの用いてよい。特に、エーテル結合を有する基を側鎖に有している化合物が好ましい。このような重合性化合物としては、例えば、化12で表される構造と、化13で表される構造と、化14で表される構造とを有する化合物を用いることが好ましい。極めて優れた電池特性を得ることができるからである。この化合物1つにおける各構造部のモル比は、化12の構造部をA、化13の構造部をB、化14の構造部をCとすると、例えば0.1≤A≤9.8、0≤B≤9.8、0.1≤C≤9.8であり、好ましくは1.0≤A≤9.0、0≤B≤8.0、1.0≤C≤8.0であり、更に好ましくは4.0≤A≤9.0、1.0≤B≤8.0、1.0≤C≤7.0である。各構造部の結合関係は任意であり、例えば、各構造部は、一定の順番で繰り返し結合していくもよく、順不同に結合していくもよい。

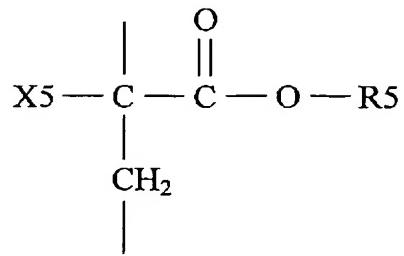
【0104】

【化12】



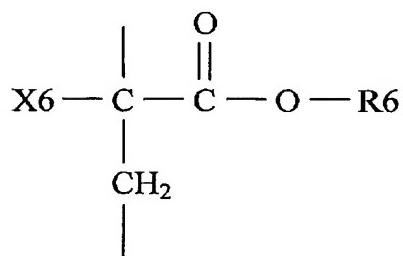
【0105】

【化13】



【0106】

【化14】



【0107】

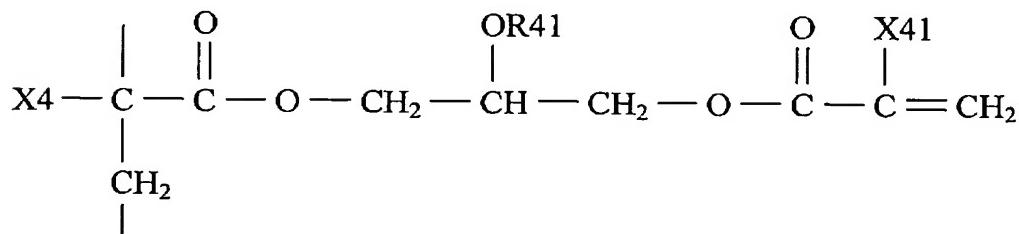
化12ないし化14において、X4, X5およびX6はそれぞれ水素原子またはメチル基を表し、R4は重合性基を有する構造部を表し、R5はエーテル結合を有する構造部を表し、R6は炭素を含む構造部を表す。

【0108】

このような重合性化合物としては、例えば、化15で表される構造と、化16で表される構造と、化17で表される構造とを有する化合物が好ましい。

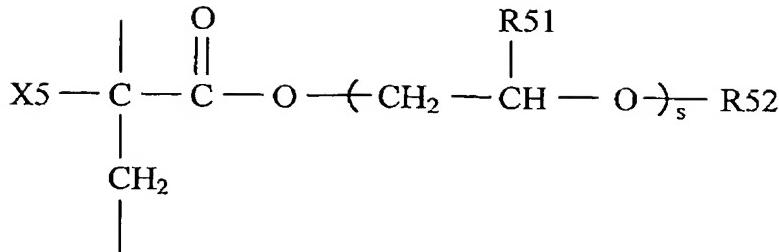
【0109】

【化15】



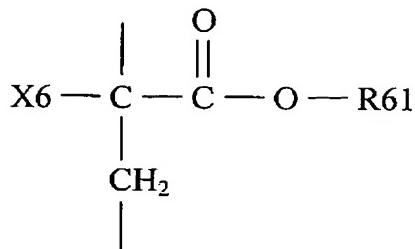
【0110】

【化16】



【0111】

【化17】

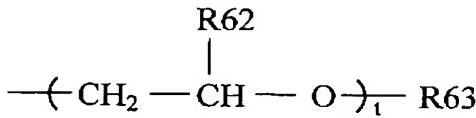


【0112】

化15ないし化17において、X4, X41, X5およびX6はそれぞれ水素原子またはメチル基を表す。R41は水素原子または炭素数5以下のアルキル基を表し、好ましくは水素原子またはメチル基である。R51は水素原子またはメチル基を表す。R52は炭素数10以下のアルキル基または芳香環を有する炭素数12以下の基を表し、好ましくは炭素数5以下のアルキル基、あるいは芳香環を有する炭素数8以下の基であり、更に好ましくは炭素数3以下のアルキル基である。sは1以上30以下の整数であり、好ましくは1以上15以下の整数であり、更に好ましくは1以上10以下の整数である。R61は化18で表される基、炭素数20以下のアルキル基、芳香環を有する炭素数12以下の基、化19で表される基、あるいは化20で表される基であり、アルキル基の場合、より好ましくは、炭素数10以下のアルキル基であり、更に好ましくは8以下のアルキル基であり、また、芳香環を有する基の場合、より好ましくは、芳香環を有する炭素数8以下の基である。

【0113】

【化18】

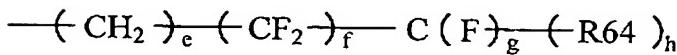


【0114】

化18において、R62は水素原子またはメチル基を表し、R63は炭素数10以下のアルキル基または芳香環を有する炭素数12以下の基を表し、tは0以上30以下の整数である。

【0115】

【化19】



【0116】

化19において、R64は水素原子、フッ素原子、あるいはフッ化メチル基を表し、eは0以上10以下、fは0以上30以下、gは1または2、hは1または2の整数である。

【0117】**【化20】**

—R65—R66

【0118】

化20において、R65は2価の連結基を表し、R66は環状カーボネート基または環状エーテル基を表す。

【0119】

重合性化合物はいずれか1種を単独で用いてもよいが、单官能体と多官能体を混合するか、または、多官能体を単独あるいは2種類以上混合して用いることが望ましい。このように構成することにより、ゲル状の電解質の機械的強度と電解液保持性とが両立させやすくなるからである。

【0120】

電解液に対する高分子化合物の割合は、電解液100質量部に対して、高分子化合物が3質量部以上10質量部以下であることが好ましい。高分子化合物が少ないと十分な機械的強度を得ることができず、高分子化合物が多いとイオン伝導率が低くなってしまうからである。

【0121】

この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0122】

まず、第1の実施の形態と同様にして、正極51および負極52を作製したのち、正極集電体51Aの端部に正極端子41を溶接により取り付けると共に、負極集電体52Aの端部に負極端子42を溶接により取り付ける。次いで、セパレータ53、正極51、セパレータ53および負極52を順次積層して巻回し、最外周部に保護テープ54を接着して巻回電極体を形成する。続いて、この巻回電極体を外装部材60A、60Bで挟み、一辺を除く外周縁部を熱融着して袋状とする。

【0123】

その後、上述した電解液と重合性化合物と必要に応じて重合開始剤とを含む電解質用組成物を用意し、外装部材60A、60Bの開口部から巻回電極体の内部に注入したのち、外装部材60A、60Bの開口部を熱融着し封入する。重合開始剤としては公知のものを用いることができる。たとえば、アゾビス化合物、パーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、パーオキシエステルあるいはレドックス触媒などであり、具体的には、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、t-ブチルパーオクトエート、ベンゾイルパーオキサイド、イソプロピルパーカーボネート2、4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-アミノジプロパン)ハイドロクロライド、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシリルパーオキシネオデカノエート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシリルパーオキシピバレート、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシソブチレート、t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、あるいはt-ブチルパーオキシアセテートが挙げられる。

【0124】

中でも、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ヘキシリパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシビラート、t-ヘキシリパーオキシビラート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシー-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシー-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、あるいはt-ブチルパーオキシアセテートなどのパーオキシエステル系重合開始剤を用いることが好ましい。ゲル化時における気体の発生を抑制することができると共に、重合性化合物の割合を少なくしても十分にゲル化させることができ、十分な機械的強度を得ることができるからである。

【0125】

次いで、電解質用組成物を注入した巻回電極体を外装部材60A, 60Bの外部から加熱して重合性化合物を重合させることにより、ゲル状の電解質を形成する。その際、加熱温度は90℃以下、更には75℃以下とすることが好ましい。これにより本実施の形態の二次電池が完成する。

【0126】

なお、この二次電池は次のようにして製造してもよい。例えば、巻回電極体を作製してから電解質用組成物を注入するのではなく、正極51および負極52の上に電解質用組成物を塗布したのちに巻回し、外装部材60A, 60Bの内部に封入して加熱するようにしてもよい。また、正極51および負極52の上に電解質用組成物を塗布し、加熱してゲル状の電解質を形成したのちに巻回し、外装部材60A, 60Bの内部に封入するようにしてもよい。但し、外装部材60A, 60Bの内部に封入してから加熱するようにした方が好ましい。加熱してゲル状の電解質を形成したのちに巻回すると、ゲル状の電解質とセパレータ53との界面接合が不十分となり、内部抵抗が高くなってしまう場合があるからである。

【0127】

この二次電池は、第1の実施の形態と同様に作用し、同様の効果を得ることができる。特に、電解質が、アクリレート基あるいはメタクリレート基を有しあつエーテル基を含まない重合性化合物が重合された構造を有する高分子化合物を含む場合において、高温保存特性をより向上させることができる。

【実施例】

【0128】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【0129】

(実施例1-1～1-11)

負極の容量がリチウムの吸蔵および離脱による容量成分により表されるリチウムイオン二次電池を作製した。本実施例では、図3に示したコイン型の二次電池を作製した。よって、ここでは図3と同一の符号を用いて説明する。

【0130】

まず、正極32を次のようにして作製し、実施例1-1～1-11で同一の構成とした。まず、炭酸リチウム(Li₂CO₃)と炭酸コバルト(CoCO₃)とを、Li₂CO₃:CoCO₃=0.5:1のモル比で混合し、空気中において900℃で5時間焼成して、正極活性物質であるコバルト酸リチウム(LiCoO₂)を得た。次いで、得られたコバルト酸リチウム91質量部と、導電助剤であるグラファイト6質量部と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3質量部とを混合して正極合剤を調製した。続いて、この正極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーとしたのち、厚み20μmのアルミニウム箔よりなる正極集電体32Aに均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して、正極活性物質層32Bを形成し、直径15mmの円形状に打ち抜いた。

【0131】

また、負極34を次のようにして作製し、実施例1-1～1-3と、実施例1-4、1-5と、実施例1-6～1-8と、実施例1-9～1-11とで、負極34の構成を変化させた。実施例1-1～1-8では、まず、負極活物質として、人造黒鉛粉末、銅スズ(CuSn)合金粉末、またはケイ素粉末をそれぞれ用意し、負極活物質90質量部と、接着剤であるポリフッ化ビニリデン10質量部とを混合して負極合剤を調製した。続いて、この負極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーとしたのち、厚み15μmまたは10μmの銅箔よりなる負極集電体34Aに均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極活物質層34Bを形成し、直径16mmの円形状に打ち抜いた。また、実施例1-9～1-11では、厚み15μmの銅箔よりなる負極集電体34Aの上に電子ビーム蒸着法によりケイ素よりなる負極活物質層34Bを形成したのち、直径16mmの円形状に打ち抜いた。なお、実施例1-1～1-11では、負極34の容量がリチウムの吸蔵および離脱による容量成分により表されるように、正極32と負極34との面積密度比を設計した。

【0132】

更に、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを1:1の質量比で混合した溶媒に、適宜水を添加すると共に、電解質塩を溶解させて電解液を作製した。電解質塩には、実施例1-1、1-2、1-4、1-6、1-7、1-9では、第1の電解質塩であるLi[B(CF₃)₄]を単独で用い、実施例1-3、1-5、1-8、1-10、1-11では、第1の電解質塩であるLi[B(CF₃)₄]と、第2の電解質塩であるLiPF₆とを用いた。Li[B(CF₃)₄]およびLiPF₆の電解液における含有量は表1ないし表4に示したように変化させた。この電解液について、カールフィッシャー法にて微量化学分析を行ったところ、水分量は電解液に対する質量比で表1ないし表4に示す通りであった。

【0133】

【表1】

	負極集電体の厚み(μm)	負極活物質層		第1の電解質塩		第2の電解質塩		電解質中の水分量(ppm)	初回容量(mAh)	高温保存特性(%)
		材料	形成方法	種類	含有量(mol/dm ³)	種類	含有量(mol/dm ³)			
実施例1-1	15	人造黒鉛	塗布	Li[B(CF ₃) ₄]	1.0	—	0	25	3.0	75
実施例1-2	10	人造黒鉛	塗布	Li[B(CF ₃) ₄]	1.0	—	0	126	3.0	69
実施例1-3	15	人造黒鉛	塗布	Li[B(CF ₃) ₄]	0.2	LiPF ₆	0.8	24	3.03	88
比較例1-1	15	人造黒鉛	塗布	—	0	LiPF ₆	1.0	27	3.0	60
比較例1-2	10	人造黒鉛	塗布	—	0	LiPF ₆	1.0	115	3.0	58

【0134】

【表2】

	負極集電体の厚み(μm)	負極活物質層		第1の電解質塩		第2の電解質塩		電解質中の水分量(ppm)	初回容量(mAh)	高温保存特性(%)
		材料	形成方法	種類	含有量(mol/dm ³)	種類	含有量(mol/dm ³)			
実施例1-4	15	CuSn合金	塗布	Li[B(CF ₃) ₄]	1.0	—	0	25	3.2	85
実施例1-5	15	CuSn合金	塗布	Li[B(CF ₃) ₄]	0.2	LiPF ₆	0.8	28	3.25	86
比較例1-3	15	CuSn合金	塗布	—	0	LiPF ₆	1.0	27	3.2	55

【0135】

【表3】

	負極集電体の厚み(μm)	負極活物質層		第1の電解質塩		第2の電解質塩		電解質中の水分量(ppm)	初回容量(mAh)	高温保存特性(%)
		材料	形成方法	種類	含有量(mol/dm ³)	種類	含有量(mol/dm ³)			
実施例1-6	15	Si	塗布	Li[B(CF ₃) ₄]	1.0	—	0	25	3.4	88
実施例1-7	15	Si	塗布	Li[B(CF ₃) ₄]	1.0	—	0	60	3.4	82
実施例1-8	15	Si	塗布	Li[B(CF ₃) ₄]	0.2	LiPF ₆	0.8	27	3.46	87
比較例1-4	15	Si	塗布	—	0	LiPF ₆	1.0	27	3.4	60

【0136】

【表4】

	負極集電体の厚み(μm)	負極活物質層		第1の電解質塩		第2の電解質塩		電解質中の水分量(ppm)	初回容量(mAh)	高温保存特性(%)
		材料	形成方法	種類	含有量(mol/dm ³)	種類	含有量(mol/dm ³)			
実施例1-9	15	Si	蒸着	Li[B(CF ₃) ₄]	1.0	—	0	31	3.4	89
実施例1-10	15	Si	蒸着	Li[B(CF ₃) ₄]	0.5	LiPF ₆	0.5	25	3.5	88
実施例1-11	15	Si	蒸着	Li[B(CF ₃) ₄]	0.1	LiPF ₆	0.9	30	3.5	86
比較例1-5	15	Si	蒸着	—	0	LiPF ₆	1.0	27	3.4	45

【0137】

そののち、作製した正極32および負極34を、微孔性ポリエチレンフィルムよりなる

セパレータ35を介して外装缶31に載置し、その上から電解液を注入して、外装カップ33を被せてかしめることにより密閉した。これにより、実施例1-1～1-11の二次電池を得た。

【0138】

また、本実施例に対する比較例1-1～1-5として、電解質塩にLiPF₆のみを用いたことを除き、他は実施例1-1, 1-2, 1-4, 1-6, 1-9とそれぞれ同様にして二次電池を作製した。ここで、比較例1-1は実施例1-1, 1-3に、比較例1-2は実施例1-2に、比較例1-3は実施例1-4, 1-5に、比較例1-4は実施例1-6～1-8に、比較例1-5は実施例1-9～1-11にそれぞれ対応している。なお、比較例1-1～1-5の電解液についても、カールフィッシュ法にて微量化学分析を行ったところ、水分量は電解液に対する質量比で表1ないし表4に示す通りであった。

【0139】

作製した実施例1-1～1-11および比較例1-1～1-5の二次電池について、高温保存特性を次のようにして評価した。23℃の環境中において、定電流定電圧充電および定電流放電を9サイクル行ったのち、再度定電流定電圧充電したものを、60℃の環境中に3日間保存し、それを再度定電流放電し、保存前の9サイクル目の放電容量に対する保存後の放電容量の割合(%)を求めた。その際、定電流定電圧充電は、電流密度1mA/cm²、上限電圧4.2Vの条件で行い、定電流放電は、電流密度1mA/cm²、終止電圧3Vの条件で行った。得られた結果を表1ないし表4に示す。なお、表1ないし表4における初回容量というのは、保存前の1サイクル目の放電容量である。

【0140】

表1ないし表4から分かるように、Li[B(CF₃)₄]を用いた実施例1-1～1-11によれば、LiPF₆を用いた比較例1-1～1-5に比べて高温保存特性を向上させることができた。すなわち、電解液が[B(RF1)(RF2)(RF3)RF4]⁻で表される第1のアニオンを含むようにすれば、高温保存特性を向上させることができる事が分かった。

【0141】

また、LiPF₆を用いた比較例1-1, 1-2では、水分量が27ppmの比較例1-1と115ppmの比較例1-2とで、高温保存特性にあまり差がなかった。これに対して、Li[B(CF₃)₄]を用いた実施例1-1, 1-2では、水分量が25ppmの実施例1-1の方が126ppmの実施例1-2に比べて高温保存特性を大きく向上させることができた。すなわち、第1のアニオンを含む場合、高温保存特性をより向上させるには、電解液中の水分量は少ない方が好ましいことが分かった。

【0142】

更に、Li[B(CF₃)₄]とLiPF₆とを混合して用いた実施例1-3, 1-5, 1-8, 1-10, 1-11によれば、Li[B(CF₃)₄]のみを用いた実施例1-1, 1-2, 1-4, 1-6, 1-7, 1-9に比べて、初回容量を大きくすることができた。すなわち、第1のアニオンに加えて、第2のアニオンを含むようにすれば、容量を大きくすることができることが分かった。

【0143】

(実施例2-1～2-27)

負極の容量がリチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される電池を作製した。本実施例では、図1に示した円筒型の二次電池を作製した。

【0144】

まず、実施例1-1と同様にして正極21および負極22を作製した。すなわち、正極21には正極活性物質としてコバルト酸リチウムを用い、負極22には負極活性物質として人造黒鉛を用いた。但し、正極21と負極22との面積密度比は、負極22の容量が、リチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表されるように設計した。

【0145】

正極21および負極22をそれぞれ作製したのち、厚み $25\mu\text{m}$ の微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ23を用意し、負極22、セパレータ23、正極21、セパレータ23の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、電池素子20を作製した。

【0146】

また、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとを1:1の体積比で混合した溶媒に、第1の電解質塩、または、第1の電解質塩と第2の電解質塩とを溶解させ、電解液を作製した。その際、実施例2-1～2-27で、第1の電解質塩および第2の電解質塩の種類および電解液における含有量を表5または表6に示したように変化させた。

【0147】

【表5】

	第1の電解質塩		第2の電解質塩		初回容量 (mAh)	高温 保存特性 (%)
	種類	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)		
実施例 2-1	Li[B(CF ₃) ₄]	1.0	—	0	1050	75.2
実施例 2-2	Li[B(CF ₃) ₄]	0.9	LiPF ₆	0.1	1052	77.4
実施例 2-3	Li[B(CF ₃) ₄]	0.8	LiPF ₆	0.2	1054	78.2
実施例 2-4	Li[B(CF ₃) ₄]	0.5	LiPF ₆	0.5	1058	78.5
実施例 2-5	Li[B(CF ₃) ₄]	0.2	LiPF ₆	0.8	1060	78.5
実施例 2-6	Li[B(CF ₃) ₄]	0.1	LiPF ₆	0.9	1056	76.5
実施例 2-7	Li[B(CF ₃) ₄]	0.05	LiPF ₆	0.95	1055	76.0
実施例 2-8	Li[B(CF ₃) ₄]	0.01	LiPF ₆	0.99	1052	74.4
実施例 2-9	Li[B(CF ₃) ₄]	1.0	LiPF ₆	0.2	1054	74.5
実施例 2-10	Li[B(CF ₃) ₄]	1.5	LiPF ₆	0.2	1053	73.8
実施例 2-11	Li[B(CF ₃) ₄]	2.0	LiPF ₆	0.2	1050	72.5
実施例 2-12	Li[B(CF ₃) ₄]	0.8	LiBF ₄	0.2	1051	72.7
実施例 2-13	Li[B(CF ₃) ₄]	0.8	LiClO ₄	0.2	1054	73.2
実施例 2-14	Li[B(CF ₃) ₄]	0.8	LiAsF ₆	0.2	1055	73.8
実施例 2-15	Li[B(CF ₃) ₄]	0.8	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.2	1056	73.8
実施例 2-16	Li[B(CF ₃) ₄]	0.8	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	0.2	1056	74.2
実施例 2-17	Li[B(CF ₃) ₄]	0.8	LiPF ₆ LiBF ₄	0.1 0.1	1055	74.8
実施例 2-18	Li[B(CF ₃) ₄]	0.8	LiPF ₆ LiClO ₄	0.1 0.1	1055	74.0
実施例 2-19	Li[B(CF ₃) ₄]	0.8	LiPF ₆ LiAsF ₆	0.1 0.1	1056	75.0
実施例 2-20	Li[B(CF ₃) ₄]	0.8	LiPF ₆ LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.1 0.1	1058	75.3
実施例 2-21	Li[B(CF ₃) ₄]	0.8	LiPF ₆ LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	0.1 0.1	1058	75.3
比較例 2-1	—	0	LiPF ₆	1.0	1050	72.0

【0148】

【表6】

	第1の電解質塩		第2の電解質塩		初回容量 (mAh)	高温 保存特性 (%)
	種類	含有量 (mol/kg)	種類	含有量 (mol/kg)		
実施例 2-1	Li[B(CF ₃) ₄]	1.0	—	0	1050	75.2
実施例 2-3	Li[B(CF ₃) ₄]	0.8	LiPF ₆	0.02	1054	78.2
実施例 2-22	Li[BF ₂ (CF ₃) ₂]	1.0	—	0	1053	75.0
実施例 2-23	Li[BF ₂ (CF ₃) ₂]	0.8	LiPF ₆	0.2	1058	75.2
実施例 2-24	Li[BF(CF ₃) ₃]	0.8	LiPF ₆	0.2	1056	75.4
実施例 2-25	Li[BF ₃ (CF ₃)]	0.8	LiPF ₆	0.2	1055	75.5
実施例 2-26	Li[B(C ₂ F ₅) ₄]	0.8	LiPF ₆	0.2	1055	75.3
実施例 2-27	Li[B(C ₃ F ₇) ₄]	0.8	LiPF ₆	0.2	1053	75.3
比較例 2-1	—	0	LiPF ₆	1.0	1050	72.0

【0149】

次いで、電池素子20を一对の絶縁板12、13で挟み、負極端子26を電池缶11に溶接すると共に、正極端子25を安全弁機構15に溶接して、電池素子20をニッケルめっきした鉄製の電池缶11の内部に収納した。その後、電池缶11の内部に作製した電解液を注入した。これにより、実施例2-1～2-27の二次電池を得た。

【0150】

また、本実施例に対する比較例2-1として、電解質塩としてLiPF₆のみを用い、その含有量を1.0mol/kgとしたことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を作製した。

【0151】

作製した実施例2-1～2-27および比較例2-1の二次電池について、初回容量および高温保存特性をそれぞれ調べた。充電は、600mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で電流が1mAに達するまで行い、放電は、400mAの定電流で電池電圧が3.0Vに達するまで行った。初回容量はこうして得られた1サイクル目の放電容量である。初回容量を測定したのち、再び電池を完全充電し、60℃恒温槽中に1週間保存した。その後、400mAの定電流放電を終止電圧3.0Vまで行い、放電容量を求めた。そして、初回容量を100としたときの、保存後の容量維持率を高温保存特性とした。得られた結果を表5または表6に示す。

【0152】

また、実施例2-1～2-27および比較例2-1の二次電池について、上述した条件で1サイクル充放電を行ったのち再度完全充電させたものを解体し、目視および⁷Li核磁気共鳴分光法により、負極活性物質層22Bにリチウム金属が析出しているか否かを調べた。更に、上述した条件で2サイクル充放電を行い、完全放電させたものを解体し、同様にして、負極活性物質層22Bにリチウム金属が析出しているか否かを調べた。

【0153】

その結果、実施例2-1～2-27および比較例2-1の二次電池では、完全充電状態においては負極活性物質層22Bにリチウム金属の存在が認められ、完全放電状態において

はリチウム金属の存在が認められなかった。すなわち、負極22の容量は、リチウム金属の析出・溶解による容量成分とリチウムの吸蔵・離脱による容量成分とを含み、かつその和により表されることが確認された。

【0154】

また、表5および表6から分かるように、第1の電解質塩を用いた実施例2-1～2-27によれば、用いていない比較例2-1に比べて、初回容量を同等または大きくすることができ、更に、高温保存特性を向上させることができた。

【0155】

すなわち、負極22の容量が、リチウムの吸蔵および離脱による容量成分と、リチウムの析出および溶解による容量成分とを含み、かつその和により表される電池においても、

[B(RF1)(RF2)(RF3)RF4]⁻で表される第1のアニオンを含むようにすれば、大きな容量を得ることができ、かつ高温保存特性を向上させることができることが分かった。また、第1の電解質塩または第1のアニオンの含有量を0.01mol/kg以上2:0mol/kg以下とすれば、特性を向上させることができることが確認できた。

【0156】

また、実施例2-1と実施例2-3, 2-12～2-21とを比較すれば分かるように、第1の電解質塩と第2の電解質塩とを混合して用いた実施例2-3, 2-12～2-21によれば、第1の電解質塩のみを用いた実施例2-1に比べて初回容量を大きくすることができた。中でも、第2の電解質塩としてLiPF₆を用いた実施例2-3では、高温保存特性についても、実施例2-1に比べて飛躍的に向上させることができた。

【0157】

すなわち、第1のアニオンに加えて他の第2のアニオンを混合して用いるようにすれば、容量をより大きくすることができ、特に、第2のアニオンとして、PF₆⁻を用いるようにすれば高温保存特性についても飛躍的に向上させることができることが分かった。

【0158】

(実施例3-1～3-5)

高分子化合物を混合溶剤に溶解させた塗布溶液を正極または負極に塗布することにより形成したゲル状の電解質を備えたリチウムイオン二次電池を作製した。本実施例では、図4および図5に示した二次電池を作製した。

【0159】

まず、実施例1-1と同様にして正極51および負極52を作製した。すなわち、正極51には正極活物質としてコバルト酸リチウムを用い、負極52には負極活物質として人造黒鉛を用いた。正極51と負極52との面積密度比は、負極52の容量が、リチウムの吸蔵および離脱による容量成分により表されるように設計した。

【0160】

また、プロピレンカーボネート14.4質量部とエチレンカーボネート14.4質量部と電解質塩とを、混合溶剤であるジメチルカーボネート60質量部と混合した溶液に対して、高分子化合物であるフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を5質量%となるように加えたのち、加熱しながら攪拌および膨潤させて塗布溶液を作製した。その際、電解質塩として、実施例3-1では第1の電解質塩であるLi[B(CF₃)₄]を単独で用い、実施例3-2～3-5では第1の電解質塩であるLi[B(CF₃)₄]と第2の電解質塩とを混合して用いた。第1の電解質塩の電解液における含有量、および第2の電解質塩の種類および電解液における含有量は実施例3-1～3-5で表7に示したように変化させた。共重合体におけるフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの割合は、質量比で93:7とした。

【0161】

【表7】

	第1の電解質塩		第2の電解質塩		初回容量(mAh)	高温保存特性(%)
	種類	含有量(mol/dm ³)	種類	含有量(mol/dm ³)		
実施例3-1	Li[B(CF ₃) ₄]	1.0	—	0	452	72
実施例3-2	Li[B(CF ₃) ₄]	0.5	LiPF ₆	0.5	456	76
実施例3-3	Li[B(CF ₃) ₄]	0.1	LiPF ₆	0.9	458	78
実施例3-4	Li[B(CF ₃) ₄]	0.1	LiPF ₆ LiBF ₄	0.8 0.1	457	78
実施例3-5	Li[B(CF ₃) ₄]	0.1	LiPF ₆ LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	0.8 0.1	457	74
比較例3-1	—	0	LiPF ₆	1.0	451	65

【0162】

次いで、正極51および負極52の上に塗布溶液を塗布したのち、ジメチルカルボネートを揮発させてゲル状の電解質を形成した。その後、ゲル状の電解質が形成された正極51と負極52とを微孔性ポリエチレンフィルムによるセパレータ53を介して積層して多数回巻回したのち、最外周部に保護テープ54を接着して電池素子50を形成した。続いて、正極端子41および負極端子42を外部へ導出しつつ電池素子50をラミネートフィルムによる外装部材60A、60Bの内部に減圧封入した。これにより、実施例3-1～3-5の二次電池を得た。

【0163】

また、本実施例に対する比較例3-1として、電解質塩としてLiPF₆のみを用い、その含有量を1.0mol/dm³としたことを除き、他は本実施例と同様にして二次電池を作製した。

【0164】

作製した実施例3-1～3-5および比較例3-1の二次電池について、高温保存特性を調べた。まず、25℃で100mAの定電流定電圧充電を上限4.2Vまで15時間行い、次に100mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行った。続いて、25℃で1000mAの定電流定電圧充電を上限4.2Vまで2時間行い、次に500mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行うという充放電を50サイクル行い、その1サイクル目の放電容量を初回容量とし、50サイクル目の放電容量を基準容量とした。その後、25℃で1000mAの定電流定電圧充電を上限4.2Vまで2時間行い、充電した状態で80℃の恒温槽にて2日間保存し、500mAの定電流放電を終止電圧2.5Vまで行って保存後の放電容量を求め、基準容量を100%としたときの保存後の容量維持率を高温保存特性とした。得られた結果を表7に示す。

【0165】

表7から分かるように、Li[B(CF₃)₄]を用いた実施例3-1～3-5によれば、用いていない比較例3-1に比べて、高温保存特性を向上させることができた。すなわち、高分子化合物を混合溶剤に溶解させた塗布溶液を正極21または負極22に塗布することにより形成したゲル状の電解質を備えた二次電池においても、[B(RF1)(RF2)(RF3)RF4]で表される第1のアニオンを含むようにすれば、高温保存特性を向上させることができることが分かった。

【0166】

また、実施例3-1～3-5を比較すれば分かるように、第1の電解質塩と第2の電解質塩とを混合して用いた実施例3-2～3-5によれば、第1の電解質塩のみを用いた実施例3-1に比べて初回容量を大きくすることができた。すなわち、第1のアニオンに加えて第2のアニオンを含むようにすれば、容量を大きくすることができるところが分かった。

【0167】

(実施例4-1～4-6)

重合性化合物と電解液とを含む電解質用組成物を正極または負極に含浸させたのち、重合性化合物を重合させることにより形成したゲル状の電解質を備えた二次電池を作製した。本実施例では、図6に示したいわゆる平型（あるいはペーパー型、カード型）の二次電池を作製した。この二次電池は、正極71と負極72とをゲル状の電解質を含浸したセパレータ73を介して積層し、外装部材74に封入したものである。

【0168】

まず、実施例1-1と同様にして正極71および負極72を作製した。すなわち、正極71には正極活物質としてコバルト酸リチウムを用い、負極72には負極活物質として人造黒鉛を用いた。正極71と負極72との面積密度比は、負極72の容量が、リチウムの吸蔵および離脱による容量成分により表されるように設計した。

【0169】

更に、電解液100質量部に対して、重合性化合物溶液を5質量部、重合開始剤であるt-ブチルパーオキシネオデカノエートを0.1質量部の割合で混合し、電解質用組成物を作製した。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを3:7の質量比で混合した溶媒に、電解質塩として、第1の電解質塩であるLi[B(CF₃)₄]、または、第1の電解質塩であるLi[B(CF₃)₄]と第2の電解質塩であるLiPF₆とを溶解させたものを用いた。第1の電解質塩および第2の電解質塩の電解液における含有量は、実施例4-1～4-6で表8または表9に示したように変化させた。重合性化合物には、実施例4-1～4-3では、化21に示した3つの構造部をa:b:c=30:40:30のモル比で有する化合物を用い、実施例5-4～5-6では、化22に示した3つの構造部をa:b:c=50:30:20のモル比で有する化合物を用いた。

【0170】

【表8】

重合性 化合物	第1の電解質塩 種類	第1の電解質塩 含有量 (mol/dm ³)		第2の電解質塩 種類		初回 容量 (mAh)	高温 保存特性 (%)
実施例4-1	化21	Li[B(CF ₃) ₄]	1.0	—	0	20	77
実施例4-2	化21	Li[B(CF ₃) ₄]	0.5	LiPF ₆	0.5	22	79
実施例4-3	化21	Li[B(CF ₃) ₄]	0.1	LiPF ₆	0.9	22	79
比較例4-1	化21	—	0	LiPF ₆	1.0	20	63

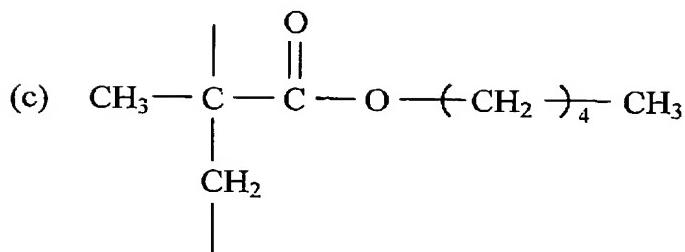
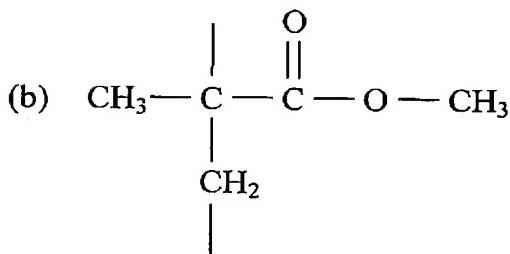
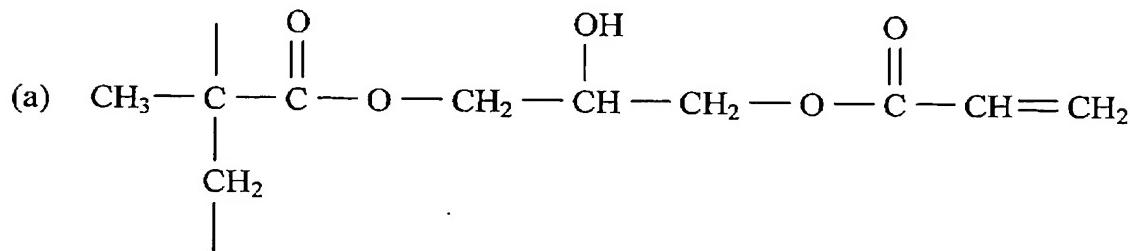
【0171】

【表9】

	重合性 化合物	第1の電解質塩		第2の電解質塩		初回 容量 (mAh)	高温 保存特性 (%)
		種類	含有量 (mol/dm ³)	種類	含有量 (mol/dm ³)		
実施例 4-4	化 22	Li[B(CF ₃) ₄]	1.0	—	0	19	73
実施例 4-5	化 22	Li[B(CF ₃) ₄]	0.5	LiPF ₆	0.5	21	76
実施例 4-6	化 22	Li[B(CF ₃) ₄]	0.1	LiPF ₆	0.9	21	77
比較例 4-2	化 22	—	0	LiPF ₆	1.0	19	64

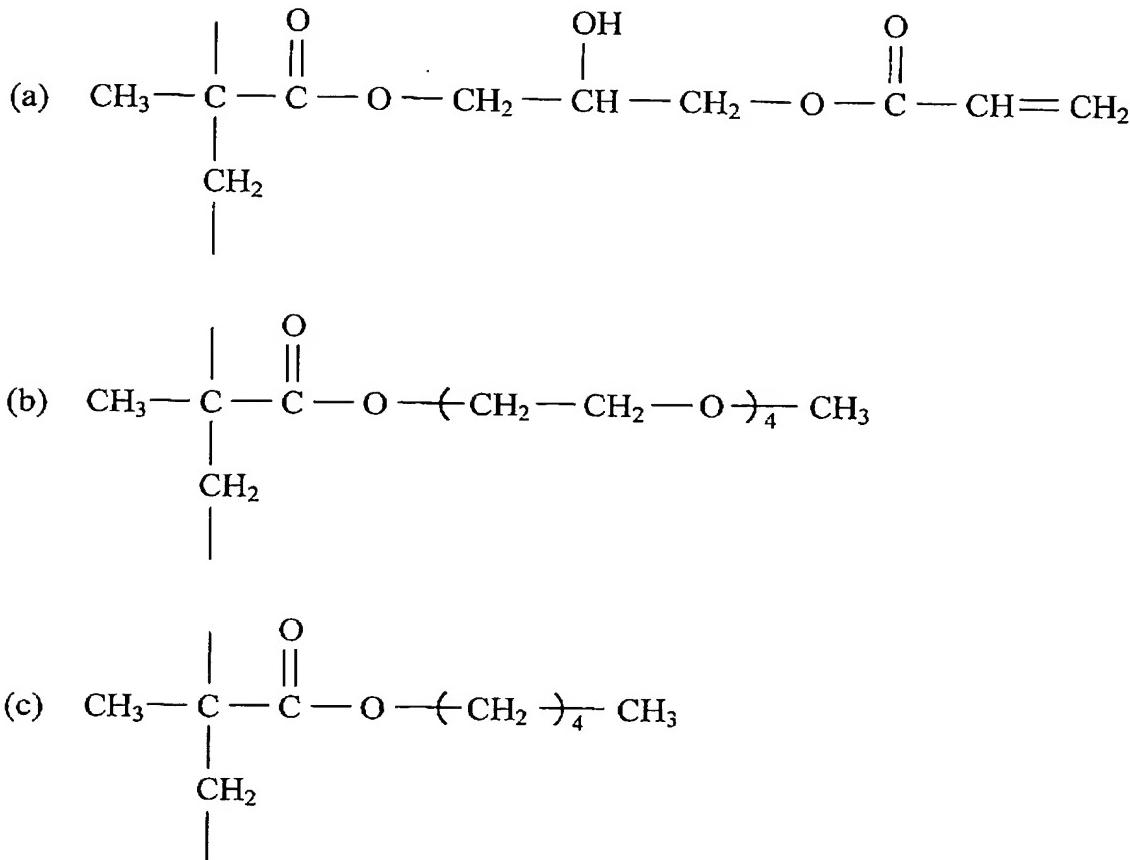
【0172】

【化21】



【0173】

【化22】



【0174】

次いで、作製した正極71および負極72に電解質用組成物を含浸させたのち、厚み25μmの微孔性ポリエチレンフィルムよりなるセパレータ73を介して密着させ、外装部材74の内部に減圧下で封入した。外装部材74には最外層から順に25μm厚のナイロンフィルムと40μm厚のアルミニウム箔と30μm厚のポリプロピレンフィルムとが積層されてなる防湿性のアルミラミネートフィルムを用いた。そののち、これをガラス板に挟んで75℃で30分間加熱し、重合性化合物を重合させることにより電解質用組成物をゲル化させてゲル状の電解質を形成した。これにより、実施例4-1～4-6の二次電池を得た。

【0175】

また、本実施例に対する比較例4-1, 4-2として、電解質塩としてLiPF₆のみを用い、その含有量を1.0mol/dm³としたことを除き、他は実施例4-1, 4-4とそれぞれ同様にして二次電池を作製した。なお、比較例4-1は実施例4-1～4-3に対応し、比較例4-2は実施例4-4～4-6にそれぞれ対応している。

【0176】

作製した実施例4-1～4-6および比較例4-1, 4-2の二次電池について、実施例3-1と同様にして高温保存特性を調べた。得られた結果を表8または表9に示す。

【0177】

表8および表9から分かるように、Li[B(CF₃)₄]を用いた実施例4-1～4-6によれば、用いていない比較例4-1, 4-2に比べて、高温保存特性を向上させることができた。すなわち、重合性化合物と電解液とを含む電解質用組成物を正極71または負極72に含浸させたのち、重合性化合物を重合させることにより形成したゲル状の電解質を備えた二次電池においても、[B(RF1)(RF2)(RF3)RF4]⁻で表される第1のアニオンを含むようにすれば、高温保存特性を向上させることができる事が分

かった。

【0178】

また、実施例4-1～4-3および実施例4-4～4-6をそれぞれ比較すれば分かるように、第1の電解質塩と第2の電解質塩とを混合して用いた実施例4-2, 4-3, 4-5, 4-6によれば、第1の電解質塩のみを用いた実施例4-1, 4-4に比べて初回容量を大きくすることができた。すなわち、第1のアニオンに加えて第2のアニオンを含むようにすれば、容量を大きくすることができる事が分かった。

【0179】

更に、表8と表9とを比較すれば分かるように、エーテル基を含まない重合性化合物が重合された構造を有する高分子化合物を用いた実施例4-1～4-3と比較例4-1との高温保存特性の差の方が、エーテル基を含む重合性化合物が重合された構造を有する高分子化合物を用いた実施例4-4～4-6と比較例4-2との高温保存特性の差よりも大きかった。すなわち、エーテル基を含まない重合性化合物が重合された構造を有する高分子化合物を用いる場合において、より高い効果を得ることができることが分かった。

【0180】

なお、上記実施例では、第1の電解質塩について具体的に例を挙げて説明したが、上述した効果はその構造に起因するものと考えられる。よって、化4で表される他の第1の電解質塩、または他の第1のアニオンを含むようにしても同様の結果を得ることができる。

【0181】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は実施の形態および実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、電極反応物質の軽金属としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム(Na)あるいはカリウム(K)などの長周期型周期表における他の1族の元素、またはマグネシウムあるいはカルシウム(Ca)などの長周期型周期表における2族の元素、またはアルミニウムなどの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料、正極材料あるいは非水溶媒などは、その軽金属に応じて選択される。

【0182】

また、上記実施の形態および実施例では、電解液または固体状の電解質の1種であるゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子固体電解質、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などとなるイオン伝導性無機化合物、またはこれらのイオン伝導性無機化合物と電解液とを混合したもの、またはこれらのイオン伝導性無機化合物とゲル状の電解質あるいは高分子固体電解質とを混合したものが挙げられる。高分子固体電解質の高分子化合物としては、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、またはポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物あるいはアクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または共重合させて用いることができる。また、無機固体電解質としては、窒化リチウムあるいはリン酸リチウムなどを用いることができる。

【0183】

更に、上記実施の形態および実施例では、二次電池の構成について一例を挙げて説明したが、本発明は他の構成を有する電池についても適用することができる。例えば、上記実施の形態および実施例では、円筒型、巻回ラミネート型、コイン型または単層ラミネート型の二次電池について説明したが、積層ラミネート型についても同様に適用することができる。加えて、いわゆる角型あるいはボタン型などについても適用することができる。更に、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0184】

【図1】本発明の第1の実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した電池素子の一部を拡大して表す断面図である。

【図3】本発明の第2の実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図4】本発明の第4の実施の形態に係る二次電池の構成を表す斜視図である。

【図5】図4に示した電池素子のV-V線に沿った構成を表す断面図である。

【図6】本発明の実施例4-1～4-6で作製した二次電池の構成を表す断面図である。

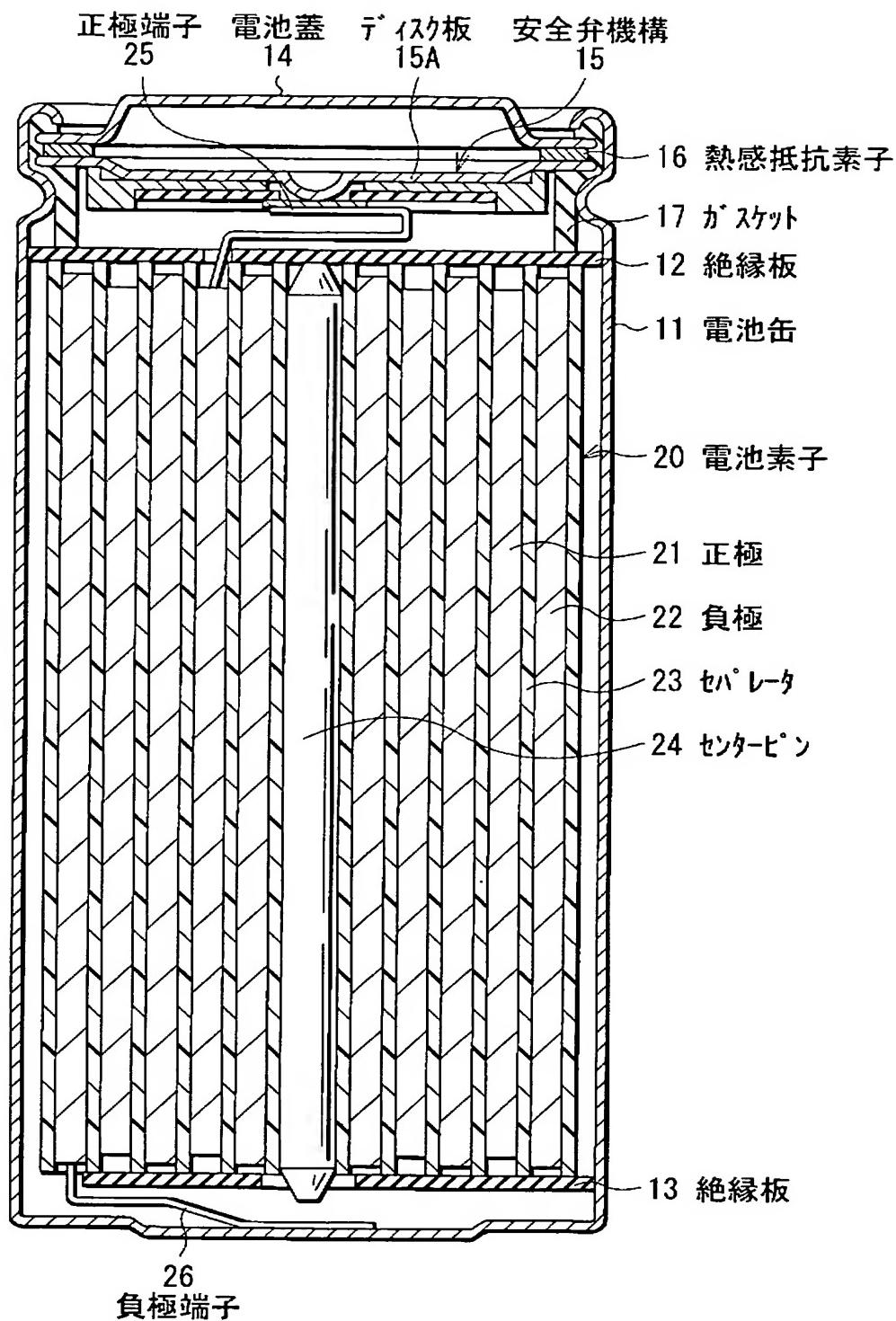
【符号の説明】

【0185】

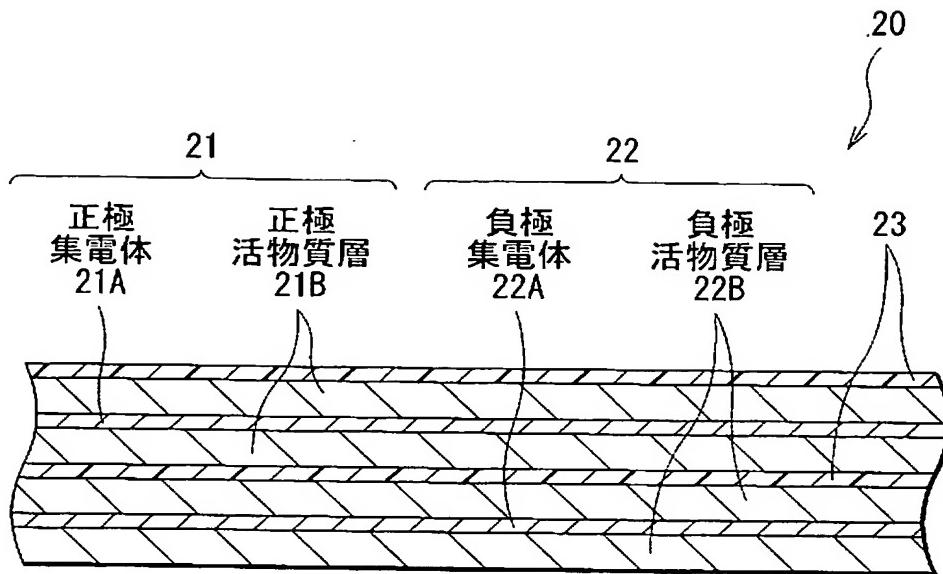
11…電池缶、12, 13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁機構、15A…ディスク板、16…熱感抵抗素子、17, 66…ガスケット、20, 50…電池素子、21, 32, 51, 71…正極、21A, 32A, 51A, 71A…正極集電体、21B, 32B, 51B, 71B…正極活性物質層、22, 34, 52, 72…負極、22A, 34A, 52A, 72A…負極集電体、22B, 34B, 52B, 72B…負極活性物質層、23, 35, 53, 73…セパレータ、24…センターピン、25, 41, 75…正極端子、26, 42, 76…負極端子、54…保護テープ、60A, 60B, 74…外装部材、61…密着フィルム。

【書類名】図面

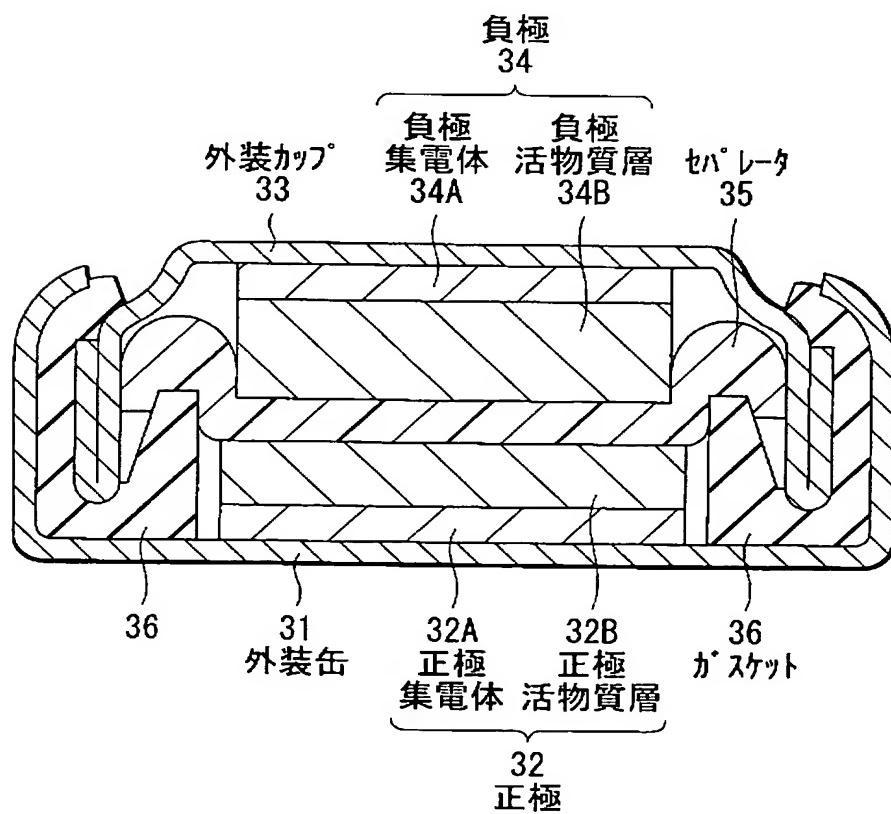
【図 1】



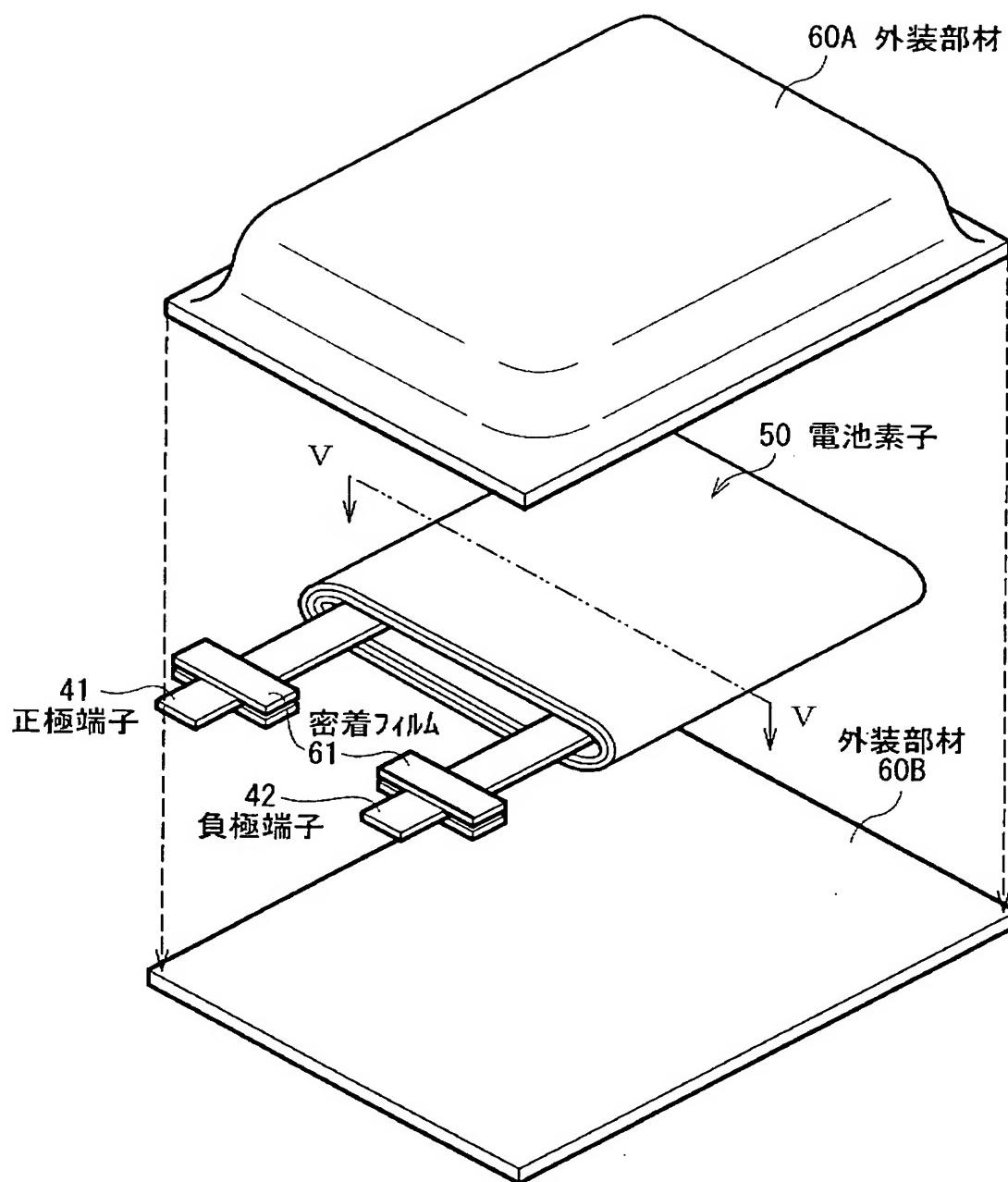
【図 2】



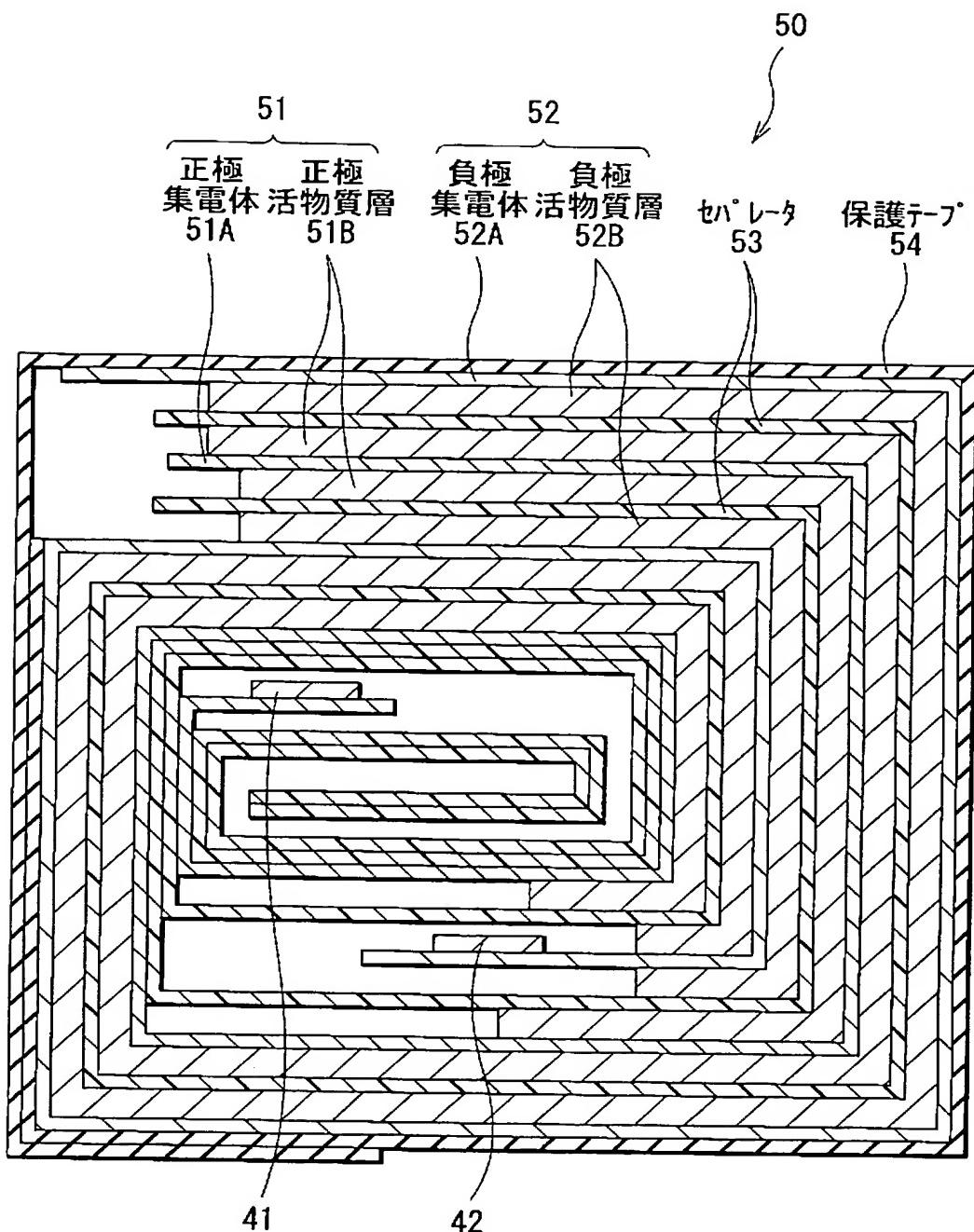
【図 3】



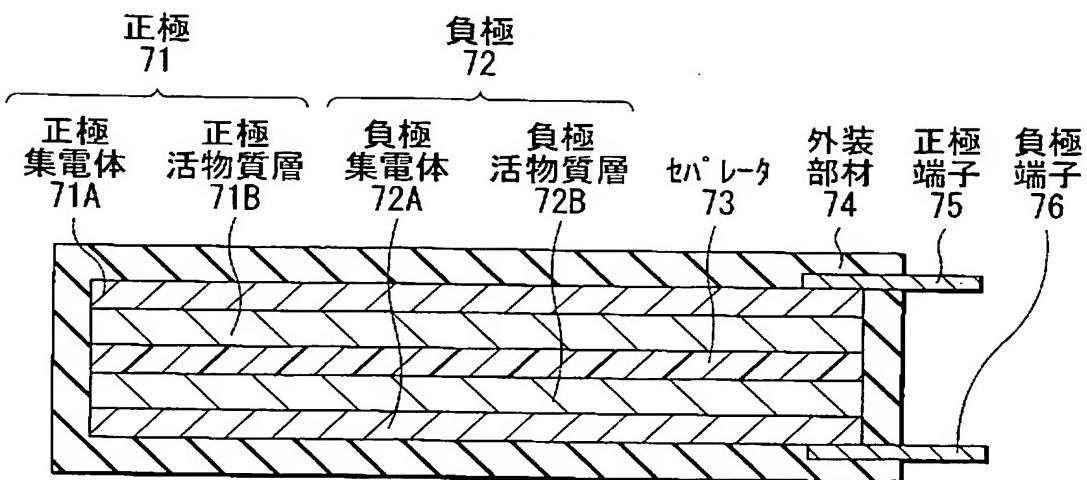
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高温保存特性などの電池特性を向上させることができる電池を提供する。

【解決手段】 正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された電池素子20を備える。負極22は、負極活性物質として、Liを吸蔵・離脱可能な負極材料を含んでいる。セパレータ23には電解液が含浸されている。電解液は、溶媒と、溶媒に溶解されたLi[B(CF₃)₄]などの化学式Li[B(RF₁)(RF₂)(RF₃)RF₄]で表される電解質塩とを含んでいる。RF₁, RF₂, RF₃およびRF₄はフッ素あるいは炭素数が1～12のパーフルオロアルキル基を表す。これにより高温保存特性が向上する。

○ 【選択図】 図1

特願 2004-026572

出願人履歴情報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都品川区北品川6丁目7番35号
氏名 ソニー株式会社